

II-493

流動床による強酸性含鉄排水の処理に関する研究

岩手大学工学部 正 海田輝之 Burgus Uni. Valentin Nenov
 岩手大学工学部 正 相沢治郎 正 大村達夫 正 大沼正郎
 建設省東北地建 正 清水野豊 盛岡市 正 藤原 司

1. はじめに 強酸性で2価鉄を大量に含む排水を処理する場合、まず鉄酸化細菌で2価鉄を3価鉄に酸化し、その後中和する方法が一般に行なわれている。本研究はこの第一段階での酸化を行なう際に3相流動床を用いた場合について、その可能性、処理特性を検討したものである。

2. 実験装置および方法 本実験に用いた鉄酸化細菌は、岩手県旧松尾鉱山跡新中和処理施設酸化槽より採取したものである。菌を維持するために表-1に示す9 K培地で通気培養した。鉄酸化細菌の担体への付着実験では、9 K培地で2価鉄の酸化が終了した溶液30mlと6 K培地120mlに担体としてイオン交換樹脂(アンバーライト、IRA938)、ガラスビーズ(粒径0.35~0.5mm)、シリカサンド、活性炭(クレハ化学製、SP(平均径0.3mm)、MP(0.5mm))、砂(0.35~0.5mm)の6種類について、これらの20ml(みかけ体積)を加えて振とう培養した。そして Fe^{2+} が消費された時点で上澄み液を全て取り除いた。

次に、6 K培地150mlのみを加え、振とう培養を繰り返し、 Fe^{2+} 濃度を経時的に測定し、この減少速度から付着特性を検討した。連続2価鉄酸化実験では図-1に示した流動床を用いた。カラムは内径5cm、高さ100cmの亚克力樹脂製の円筒であり、カラムの上部には固液分離装置を有する。カラムの有効容量は2.2lである。まず、担体に鉄酸化細菌を付着させるため、カラムに前述の樹脂420ml(みかけ体積)と9 K培地および菌懸濁液を入れ、2~3日から1週間程度通気培養をした。その後、連続実験を開始した。流入 Fe^{2+} 濃度は0.5及び1.0g/lとし、栄養塩類も9 K培地から Fe^{2+} 濃度に準じて減少させたものを用い、pHは2.0とした。また、基質の流入量は0.75、1.5、2.7、4.5l/hrとした。水温は20℃で一定に保った。カラム内の担体に付着した鉄酸化細菌の酸化速度は2通りの場合について求めた。1つは担体20または10mlをカラムから取り出し、3 K培地200ml中に入れ振とう培養し、 Fe^{2+} 濃度を経時的に測定した。他は、担体5mlをスターラーで壊したものについて同様に測定し比較した。この時壊した担体については600倍の位相差顕微鏡でThomaの血球計算盤を用いて付着菌数を求めた。

3. 実験結果および考察 図-2は種々の担体について菌が担体に十分に付着した状態における経過時間と Fe^{2+} 濃度の関係を示している。IRA938では細孔の平均径が10 μ m程度で活性炭よりもかなり大きく、菌が細孔内に多数保持されるため Fe^{2+} 酸化速度が大きくなると考えられる。一方、他の内部に空隙を有しない担体の場合、担体表面に付着した水酸化第2鉄中に菌が付着していた。水酸化第2鉄が完全に担体表面に付着している場合には、基質の拡散抵抗がかなり大きいと考えられる。実際には振とう時に担体間の衝突や摩擦により、担体表面に付着した水酸化第2鉄が部分的に脱離するのが観察された。従って、菌が脱離し、拡散抵抗が低下するまでの時間が1agになって表れたと考えられる。以上より、鉄酸化細菌の付着担体としては本実験の範囲内ではIRA938が最も適するといえる。

次に、図-3に一例として流入 Fe^{2+} 濃度が0.5g/lの場合の流出濃度の経日変化を示す。Q=4.5l/hrの場合には、バッチの期間と回数を長くした。これより、ほぼ10日間程度で定常状態になることが分る。この 定常状態

表-1 9 K培地

Energy Source	300ml of a 14.47 % (W/V) solution
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	
Basal Salts (g)	
$(NH_4)_2SO_4$	3.0
KCl	0.1
K_2HPO_4	0.5
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.5
$Ca(NO_3)_2$	0.01
Distilled Water (ml)	700
10N H_2SO_4 (ml)	1.0

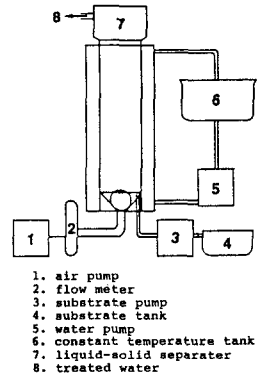


図-1 流動床

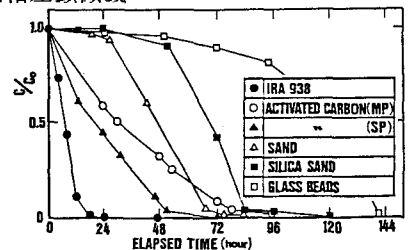


図-2 種々の担体での酸化

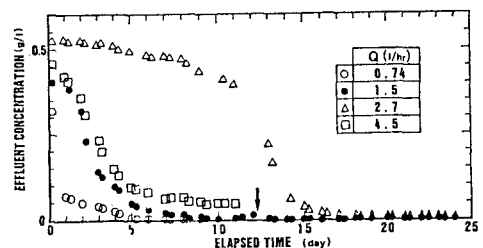


図-3 流出濃度の経日変化

の後、水酸化第2鉄による樹脂表面の閉塞が起こり、流出 Fe^{2+} 濃度が増加する傾向があった。そこで、流入量1.5l/hrの実験では流出 Fe^{2+} 濃度が増加した時点(図-3中の矢印)で流入水のpHを1.2にし、流出 Fe^{2+} 濃度が定常時の値になるまで(18時間)連続して流入させ、その後、元のpH2.0に戻した。この操作によりその後1ヶ月以上定常状態を維持できた。つぎに、図-4に担体1ml当りに付着した菌数の経日変化を示す。付着菌数は連続実験開始後すみやかに増加することが分る。バッチ実験での最終菌濃度は 10^8 cell/ml 程度であり、本実験の場合 $10^{10} \text{ cell/ml-media}$ 以上菌が付着し、かなり高濃度の菌を保持できることが分る。図-5に担体1ml当りの Fe^{2+} 酸化速度を示す。図中の実線はカラムから担体を取り出し、直接測定した場合、破線は担体を壊した場合の経日変化を示している。これより Fe^{2+} 負荷量が多いほど付着菌数が多いため酸化速度も速くなっていることが分る。さらに、 $Q = 0.75 \text{ l/hr}$ の場合を除いて担体を壊した方が壊さない場合より酸化速度が大きくなり担体への基質の拡散抵抗が影響していることが分る。

4. 流動床での Fe^{2+} 酸化に関するシミュレーション

モデルを作成するにあたり、まず、前提として、
 ①カラム内で液体は完全混合である。(これはNaClをトレーサーとした実験により確かめられている)
 ②カラム内の浮遊菌数は担体に付着した菌数の1/100以下であり、浮遊菌による Fe^{2+} の酸化は無視して良い。

次に仮定として、

- ①担体は球であり一様の径を有する。
- ②菌は担体の細孔内に一様に分布する。
- ③カラム内で担体は一様に分布する。
- ④担体内での空隙は一様である。
- ⑤D OについてはMonod型で表現されるが、 K_m が小さい(0.162 mg/l)ため、0次反応と考えて良い。

以上より、担体の半径を R 、中心からの距離を r 、境膜の厚さを δ とすると、物質収支より、

担体内($0 < r \leq R$)では

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_w \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - \frac{N}{\varepsilon} \frac{\nu_{\max} C_p}{K_m + C_p} \quad (1)$$

境膜内($R \leq r \leq R + \delta$)では

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_w \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (2)$$

カラム内では

$$\frac{dC_b}{dt} = \frac{F}{V_{cl}} (C_{in} - C_b) - 3 \left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_l} \right) \left(\frac{1}{R} \right) D_w \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R+\delta} \quad (3)$$

となる。ここで、 C : Fe^{2+} 濃度、 ε : 担体の空隙率、 ε_l (ε_s): カラム内の液体(担体)の全カラム体積に対する比、 τ : 屈曲係数、 D_w : 拡散係数、 N : 担体単位体積当りの付着菌数、 F : 流入基質量、 V : カラム全体積、添字、 p, w, in, b は各々担体、境膜、流入、流出、を示す。本論文では定常時についてのみ考える。 $C_p < K_m$ とすれば式(1)~(3)は連立して式(4)のように解ける。ただし、境界条件は以下に示す通りである。

$r=0$ で $\partial C_p / \partial r = 0$ 、 $r=R$ で $C_p = C_w$ と $D_w(\varepsilon/\tau)(\partial C_p / \partial r) = D_w(\partial C_w / \partial r)$ 、 $r=R+\delta$ で $C_w = C_b$ 、

$$C_b = \frac{C_{in}}{1 + 3 \left(\frac{V}{F} \right) \frac{\varepsilon_s D_w}{\delta(R+\delta)} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right) \delta \left(\sqrt{A R} \coth(\sqrt{A R}) - 1 \right) + (R+\delta) \right]} \quad (4)$$

ここで、 $A = (\varepsilon/\tau)(N/D_w)(\nu_{\max}/K_m)$ であり、 $\sqrt{A R}$ は1次反応のThiele's modulusである。式(4)より $\tau=3$ 、 $\delta=0.001 \text{ cm}$ 、 $D=8.53 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $K_m=0.14 \text{ mg/cm}^3$ 、 $\nu_{\max}=10^{-12} \text{ mg/s} \cdot \text{cell}$ として計算した結果と実験時における定常時の流出濃度との関係を図-6に示す。計算値は実験値を比較的表し得ている。

4. おわりに 鉄酸化細菌の付着担体としては、本実験で用いた担体ではイオン交換樹脂IRA938が最適であった。また、3相流動床を用いて2価鉄の連続酸化が可能であり、定常時の流出濃度に関してはシミュレートできた。非定常時については今後の研究課題である。

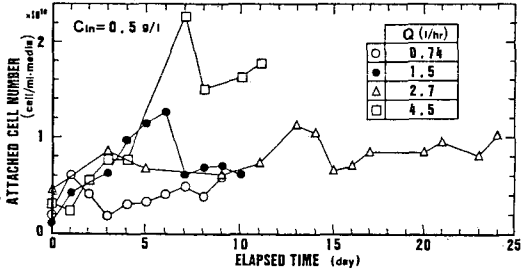


図-4 付着菌数の経日変化

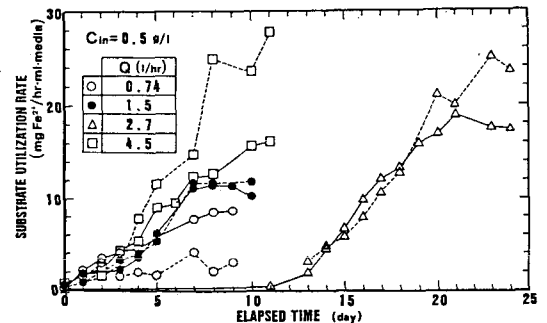


図-5 酸化速度の経日変化

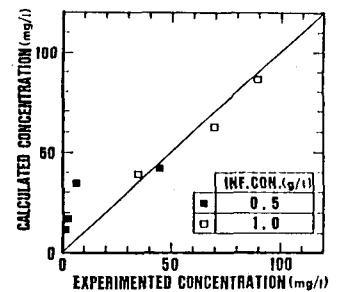


図-6 実験と計算値の比較